

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207027

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 06-012215

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.01.1994

(72)Inventor : KOYAMA YOSHINARI  
OGATA NOBUO

## (54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high-quality polyarylene sulfide contg. small amts. of an alkali metal salt, etc., as impurities while recycling lithium by adopting a specific process.

CONSTITUTION: The polyarylene sulfide is produced by the process comprising the step of directly reacting lithium hydroxide with sulfur by putting a liq. or gaseous hydrogen sulfide into an aprotic org. solvent contg. lithium hydroxide and an alkali or alkaline earth metal salt, the step of separating the salt, the step of adjusting the amt. of sulfur in the reaction fluid, the step of putting a dihalogenated arom. compd. into the fluid to conduct polycondensation; and the step of mixing an alkali or alkaline earth metal hydroxide into the fluid contg. lithium chloride produced as a by-product to thereby produce lithium hydroxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189926

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207027

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-12215

(22) 出願日 平成6年(1994)1月10日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 小山 義成

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油  
化学株式会社内

(72) 発明者 緒方 宣夫

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油  
化学株式会社内

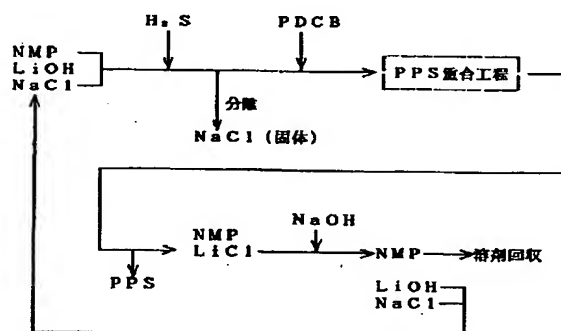
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 不純物としてのアルカリ金属塩等の含有量が低く、高品質であるとともに、リチウムの回収再利用が可能な、効率的、かつ簡便なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供する。

【構成】 非プロトン性有機溶媒、たとえばN-メチル-2-ピロリドン中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物が含有された混合物中にイオウ化合物、たとえば硫化水素を吹き込み、アルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物を分離し、反応液の硫黄含有量を調整し、ジハロゲン化芳香族化合物、たとえばパラジクロロベンゼンを投入して重合し、最後に、アルカリ金属塩水酸化物、たとえば水酸化ナトリウムを加え、Liイオンを回収する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物が含有された混合物中に、イオウ化合物およびジハロゲン化芳香族化合物を投入するポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

a) 非プロトン性有機溶媒中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物が含有された混合物中に、液状または気体状のイオウ化合物を投入し、水酸化リチウムとイオウ化合物とを直接反応させる工程、

b) 非水酸化リチウムの固体状物を分離する工程、

c) 反応液の硫黄含有量を調整する工程、

d) 反応液中に、ジハロゲン化芳香族化合物を投入し重縮合させる工程、および

e) 副生した塩化リチウムを含む反応液をアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物と混合して水酸化リチウムを生成させる工程、を含むことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項2】 前記非水酸化リチウムの固体状物が、アルカリ金属塩化物、またはアルカリ土類金属塩化物であることを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項3】 前記液状または気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とする請求項1または2記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項4】 前記ジハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼン(PDCB)を50モル%以上含むものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項5】 前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアリーレンスルフィド(PAS)の製造方法に関する。さらに詳しくは電気、電子分野、高剛性材料分野で特に有用なポリアリーレンスルフィドを高品質で安価に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアリーレンスルフィド樹脂(PAS樹脂)、中でも特にポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)は、機械的強度、耐熱性等に優れると共に、特に高い剛性を有するエンジニアリング樹脂として知られており、電子・電気機器部品の素材や各種の高剛性材料として有用である。これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン(以下において、NMPと略称することがある。)等の非プロトン性有機溶媒中で

p-ジクロロベンゼン等のジハロゲン芳香族化合物と硫化ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかし、この場合、副生する塩化ナトリウムがNMP等の溶媒に不溶であるから樹脂中に取り込まれてしまい、それを洗浄によって取り除くことは容易でなかった。

【0003】そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩を用いて重合を行い、塩化リチウムを副生させると、塩化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒

10 (重合用溶媒)に可溶であるので、樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能となるので、リチウム塩を用いる方法が脚光を浴びてきた。

【0004】しかし、リチウムはナトリウムと比較してずっと高価であるので、ポリマーの製造コストの低減のためには、副生したリチウム化合物を回収再利用することが必要となる。

【0005】このリチウム塩を用いるところの、PPS樹脂等をその一種とするPAS樹脂の製造方法として、水酸化リチウムとNMPとの反応によって生じたN-メチルアミノ酪酸リチウム(以下において、LMABと略称することがある。)とp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン芳香族化合物と硫化水素とからそれらの樹脂を回分法または連続法によって製造する方法が米国特許明細書第4,451,643号に開示されている。この方法は、ナトリウム塩に代えてリチウム塩であるLMABを重合原料成分としてPPS樹脂等のポリマーを合成し、NMP溶媒に可溶な塩化リチウムを副生させているので、ポリマー中に取り込まれてるアルカリ金属成分の量が、この溶媒に不溶な塩化ナトリウムを副生させる方法に比べてずっと少ないという利点を有している。

【0006】しかしながら、この従来法では、水酸化リチウム(LiOH・H<sub>2</sub>O)とNMPとを反応させることによって、まずLMABを調製しなければならない。

【0007】更に、前記米国特許明細書に記載の方法では、水酸化リチウムを出発原料として用いているので、ポリマー合成の際に副生した塩化リチウムを回収再利用しようとする、副生した塩化リチウムを何らかの方法によって水酸化リチウムに戻す必要がある。この塩化リチウムを回収して水酸化リチウムに変える方法として、前記明細書には、ポリマー合成後の反応混合物やポリマーの水洗によって回収した塩化リチウム(水溶液)を炭酸水素ナトリウムとの反応や電気分解により水酸化リチウムにするという方法が記載されている。しかし、炭酸水素ナトリウムを用いる場合、炭酸リチウムが生成し、さらにそれを水酸化リチウムに変えるというように複雑な工程になる。電気分解はコスト的に不利であり、プロセス的に実用的ではない。

【0008】すなわち、前記米国特許明細書に記載の方法では、水酸化リチウムとN-メチル-2-ピロリドンとからN-メチルアミノ酪酸リチウムを生成させるとい

う工程が必要であり、また、この反応においては、水が少ないと反応が遅くなることから多量の水を必要とするのでプロセス上極めて不利である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、不純物としてのアルカリ金属塩等の含有量が低く、高品質であるとともに、リチウムの回収再利用が可能な、効率的、かつ簡便なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、非プロトン性有機溶媒中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物が含有された混合物中に、イオウ化合物およびジハロゲン化芳香族化合物を投入するポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

a) 非プロトン性有機溶媒中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物が含有された混合物中に、液状または気体状のイオウ化合物を投入し、水酸化リチウムとイオウ化合物とを直接反応させる工程、  
b) 非水酸化リチウムの固体状物を分離する工程、  
c) 反応液の硫黄含有量を調整する工程、  
d) 反応液中に、ジハロゲン化芳香族化合物を投入し重縮合させる工程、および  
e) 副生した塩化リチウムを含む反応液をアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物と混合して水酸化リチウムを生成させる工程、を含むことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0011】また、前記非水酸化リチウムの固体状物が、アルカリ金属塩化物、またはアルカリ土類金属塩化物であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0012】また、前記液状又は気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0013】また、前記ジハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼン(PDCB)を50モル%以上含むものであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0014】さらに、前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0015】以下、本発明を各工程ごとに具体的に説明する。

#### 1. イオウ化合物の吹込み(第一工程)

本発明においては、まず非プロトン性有機溶媒、たとえばN-メチル-2-ピロリドン中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物、たとえばアルカリ金属

塩化物またはアルカリ土類金属塩化物が含有された混合物中(系内)に液状又は気体状のイオウ化合物、たとえば硫化水素を吹き込み、水酸化リチウムとイオウ化合物とを直接反応させる。

【0016】本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物(たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等)を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0017】これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジプロピルアセトアミド、N、N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。

【0018】また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ビペリドン、N-エチル-2-ビペリドン、N-イソプロピル-2-ビペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ビペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ビペリドンなどを挙げることができる。

【0019】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N、N'-ジメチルエチレン尿素、N、N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。

【0020】さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

【0021】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、

さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

【0022】前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0023】本発明に用いられる非水酸化リチウム固体状物とは、水酸化リチウム以外の固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物等をいい、分離された非水酸化リチウム固体状物には、水酸化リチウムを全く含有しない固体状物、および微量の水酸化リチウムを含有するものを含む。このような非水酸化リチウム固体状物としては、アルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物のほかPASオリゴマー等を挙げることができる。このアルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物としては、特に制限はないが、たとえば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム等を挙げることができる。液状又は気体状のイオウ化合物を投入する際の系の温度は、通常170℃未満である。好ましくは150℃未満、さらに好ましくは130℃未満である。150℃以上の場合、固体状の硫化物が析出し、非水酸化リチウム固体状物のみを分離することができなくなるおそれがある。液状又は気体状のイオウ化合物の投入量としては、通常、イオウ原子として、水酸化リチウムの1/2モル～2倍モルの範囲から選択することが好ましい。1/2モル未満の場合、水酸化リチウムが一部固体状に残ってしまい、非水酸化リチウム固体状物との完全な分離ができず、リチウムの回収効率が悪くなる。また、2倍モルを超える場合、反応は十分飽和に達し、液状又は気体状のイオウ化合物が過剰となりロスとなる。さらに、液状又は気体状のイオウ化合物は、多くの場合有毒であることから過剰に投入することは避ける必要がある。

【0024】液状又は気体状のイオウ化合物としては、特に制限はないが、硫化水素を好適に用いることができる。硫化水素を用いる場合、その吹き込み際の圧力は、常圧でも加圧してもよい。吹き込み時間としては、特に制限はなく、通常は10～180分程度とすることが好ましい。吹き込み速度も特に制限はなく、通常は10～1000cc/分程度とすることが好ましい。また、硫化水素の吹き込み方法も特に制限はなく、たとえばN-メチル-2-ピロリドン中に水酸化リチウムおよび、アルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物が含有された混合物を攪拌、たとえば、500mlガラス製セパブルフラスコ中で、攪拌翼としてディスクタービン翼を用い、300～700rpmにて攪拌しながら、その中へ気体状の硫化水素をバブリングする等の通常用いられる方法を用いることができる。この場合、水が存在していてもよい。

【0025】2. 非水酸化リチウムの固体状物の分離（第二工程）

このように液状又は気体状のイオウ化合物を投入することにより、系内に固体状で存在していた水酸化リチウムは系内の液体部分に溶解し、非水酸化リチウム固体状物のみが系内に固体状で残留する。

【0026】つぎに、固体状で残留した非水酸化リチウム固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物、を分離するにあたっては、たとえば、ガラス製フィルターG4を用いた濾過や遠心分離等の公知の方法を用いることができる。濾過等を行うにあたっては、減圧下で行ってもよい。分離する際の温度としては、特に制限はないが、通常は、20～150℃の範囲から選択するのが好ましい。

【0027】3. 硫黄含有量の調整（第三工程）

この工程では、上述の工程で得られた反応液から脱イオウ操作、たとえば脱硫化水素操作によって硫黄分を調整する。すなわち、後述するジクロロ芳香族化合物の反応を行わせるためには、系内に存在する硫黄／リチウム比を1/2（S原子／Li原子モル比）以下にすることが好ましく、1/2にコントロールすることがさらに好ましい。1/2より大きい場合、反応が進行しにくいいためPAS樹脂の生成が困難となる。コントロールする方法としては特に制限はないが、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物を分離するために吹き込んだ硫黄化合物、たとえば、硫化水素を、アルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物の分離後、系内の液体部分に窒素バブリング等を施し除去することにより、系内に存在する硫黄の合計量を調節することができる。この場合、加温してもよい。また、水酸化リチウムやN-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）等のリチウム塩を系内に加えることによりコントロールしてもよい。

【0028】4. 重縮合、後処理（第四工程）

次に、非水酸化リチウム固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物、を分離した後、系内にジクロロ芳香族化合物を投入して、反応させることによりPAS樹脂を製造する。

【0029】本発明に用いられるジクロロ芳香族化合物としては、特に制限はないが、たとえばパラジクロロベンゼンを50モル%以上含むものを好適に用いることができる。

【0030】反応容器としては、たとえば、1リットルのステンレス製オートクレーブ（攪拌翼として、パドル翼を備え、回転数300～700rpm）を挙げることができる。重合温度としては、220～260℃が好ましく、重合時間としては1～6時間が好ましい。ジクロロ芳香族化合物の投入量としては、ジクロロ芳香族化合物／系内に存在する硫黄＝0.9～1.2（モル比）の範囲から選択することが好ましく、0.95～1.5が

さらに好ましい。後処理としては、通常用いられる方法で行なえばよい。たとえば、冷却後沈澱物を遠心分離やろ過等により分離し、得られたポリマーを加温また室温下有機溶剤、水等で洗浄を繰り返し精製することができる。かかる洗浄はポリマーを固体状のまま行なってもよいし、あるいは液体にしていわゆる溶融洗浄を行なってもよい。

#### 【0031】5. Liイオン回収(LiOH生成) (第五工程)

反応液中にLiClとして存在しているLiイオンを回収するため系内にアルカリ金属の水酸化物やアルカリ土類金属の水酸化物たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等を投入する。中でも水酸化ナトリウムが好ましい。その投入量は、リチウムイオン1モルに対し、水酸基が0.90~1.1モル、好ましくは0.95~1.05モルになるようにする。1.1モルを超えると非水酸化リチウム沈澱物中にアルカリ金属系イオウ化合物またはアルカリ土類金属系イオウ化合物が多量に混入する。また0.90未満の場合リチウムのロスになる。この場合の反応温度は、特に制限はないが、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を水溶液状で投入する場合、通常室温~230℃、好ましくは65~150℃であり、固体状で投入する場合には、通常60~230℃、好ましくは90~150℃である。反応温度が低い場合、溶解度が低く、反応速度が著しく遅くなる。反応温度が高い場合NMPの沸点以上になり、加圧下で行わなければならないプロセス的に不利になる。また、反応時間は、特に制限はない。

#### 【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### ①硫化水素吹き込み工程

攪拌翼のついた500mlガラス製セパラブルフラスコにN-メチル-2-ピロリドン415.94g(4.2mol)、上記操作にて得られたLiOHとNaClの混合物123.5g(それぞれ1.5mol)及び脱イオン水27.0(1.5mol)を入れ、130℃に昇温した。昇温後硫化水素を700ml/分の供給速度で35分間液中に吹き込んだ。硫化水素を吹き込む間の液温は常に130℃を保つ様に制御した。硫化水素の供給を停止し、液中のS(硫黄)量を定量した結果、0.975mol吸収されており従ってS/Li比(mol比)=0.65であった。液中のS(硫黄)量の定量は、沃素とチオ硫酸ナトリウムを用いた硫化還元滴定により行なった。

#### 【0033】②NaCl分離工程

この硫化水素が吸収された溶液を130℃に保温されたガラス製フィルターに内容物をあけ減圧濾過した。フィルター上濾過物をさらに130℃にて多量のN-メチル-2-ピロリドンで洗浄した後、150℃にて減圧乾燥

を行なった。この乾燥固体の重量は87.4gでありX線回折の結果NaClのスペクトルと一致し、LiOHのスペクトルは全く確認されなかった。

以上の結果より、LiOHとNaClの混合物に硫化水素を吹き込むことにより、LiOHのみ反応させ、N-メチル-2-ピロリドンに可溶性錯体を合成し、固体のNaClを分離できることを見出した。

#### 【0034】③硫黄含有量調整工程

一方、硫化水素が吸収された濾液400.0gを再度上記したスケールと等しいセパラブルフラスコに移し150℃に昇温し、この中へN<sub>2</sub>ガスを700ml/分の供給速度で吹き込みながら、S/Li比(mol比)=0.50となるまで、過剰に吸収された硫化水素を脱着させた。本条件で70分間N<sub>2</sub>ガスを吹き込むことでS/Li比=0.50を達成できた。

#### 【0035】④重縮合、後処理工程

この液を1リットルのステンレス製オートクレーブに移し、パラジクロロベンゼン(PDCB)をPDCB/S比(mol比)=1.00となるように173.0g加え、240℃まで昇温し30分間保持しブレ縮合を行なった。その後260℃に上げ、3時間重合を行なった。冷却後、得られた顆粒状のポリマーを純水にて洗浄しアセトンにて置換後、真空乾燥器にて乾燥した。重量測定の結果119.5gであり、その分子量の指標である固有粘度は $\eta_{inh}=0.34$ であった。

#### 【0036】⑤LiOH生成工程

攪拌翼のついた500mlガラス製セパラブルフラスコにN-メチル-2-ピロリドン415.94g(4.2mol)及び塩化リチウム63.585g(1.5mol)を入れ、90℃にて塩化リチウムを溶解させた。溶解後、48重量%水酸化ナトリウム溶液125.0g(NaOH1.5mol相当)を投入した。投入と同時に白色固体が瞬時に生成した。窒素気流下、昇温しながら溶存水を脱水した。脱水混合物を冷却後、室温にてガラス製フィルター(G4)に内容物をあけ減圧濾過した。フィルター上濾過物を150℃にて減圧乾燥し、重量測定を行なったところ123.5gであった。また元素分析の結果Na/Li/Cl(mol比)=1.03/1.00/1.00であった。さらにX線回折により、LiOH、NaClのスペクトルと一致した。また、イオンクロマトグラムによると、上澄層(NMP層)には、リチウムイオンもナトリウムイオンも検出されなかった。以上の結果から、LiClとNaOHがほぼ100%の割合でLiOHとNaClに変換したことが確認できた。

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、非プロトン性有機溶媒、たとえばN-メチル-2-ピロリドン中に水酸化リチウムおよび非水酸化リチウムの固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土

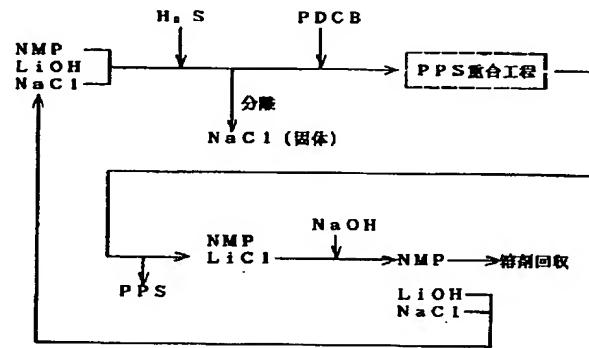
類金属塩化物が含有された混合物中に、液状又は気体状のイオウ化合物、たとえば硫化水素を投入し、水酸化リチウムとイオウ化合物とを直接反応させることにより、水酸化リチウムを可溶化し、非水酸化リチウム固体状物を効率良く分離除去することができる。また、非水酸化リチウム固体状物、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物が効率良く分離されているため、ジクロロ芳香族化合物を重合させて得られるPAS樹脂において、不純物、たとえばアルカリ金属、の残留\*

\*量を減らすことができ、良好な電気特性を有するPAS樹脂を得ることができる。また、残留するアルカリ金属に起因する成形金型の腐食等の問題も解決することができる。さらに、Liイオンを回収再利用することができるため、効率的で簡便な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリアリーレンスルフィドの製造方法の製造工程を模式的に示す説明図である。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**